

TRANSFER SHEET

Publication number: JP8216598

Publication date: 1996-08-27

Inventor: SUGA KAZUHIRO; MATANO TAKASHI

Applicant: DAINIPPON PRINTING CO LTD

Classification:

- international: **B44C1/165; B32B27/00; B32B27/18; B44C1/165; B32B27/00; B32B27/18; (IPC1-7): B44C1/165; B32B27/00; B32B27/18**

- european:

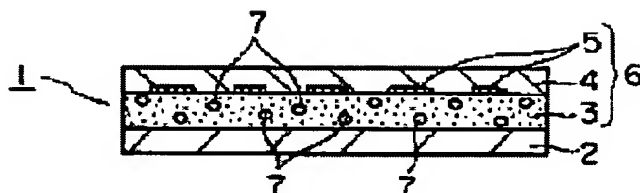
Application number: JP19950051902 19950216

Priority number(s): JP19950051902 19950216

Report a data error here

Abstract of JP8216598

PURPOSE: To provide a transfer sheet capable of transfer forming on a transfer medium a surface protective layer having not only excellent superficial physical properties such as wear resistance, anti-abrasion property, solvent resistance or the like, but also weatherability. **CONSTITUTION:** At least rigid coating layer 3 and adhesive layer 4 are successively laminated in turn on the base body sheet 2, and each layer is transferred on the transfer medium as a transfer layer 6, then, the constitution is made such that, as the base body sheet 2 is separated, the rigid coating layer 3 appears on the surface side and the rigid coating layer 3 being transferred on the transfer medium becomes a superficial protective layer, in addition, the rigid coating layer 3 is formed of crosslinking resin, and both layers of the rigid coating layer 3 and adhesive layer 4 are incorporated with a ultraviolet absorber.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-216598

(43)公開日 平成8年(1996)8月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 4 C 1/165		7361-3K	B 4 4 C 1/165	K
B 3 2 B 27/00			B 3 2 B 27/00	M
				Z
27/18			27/18	A

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 13 頁)

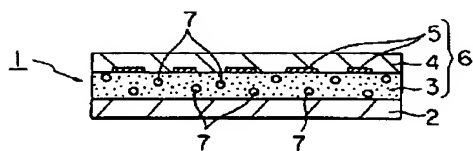
(21)出願番号	特願平7-51902	(71)出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22)出願日	平成7年(1995)2月16日	(72)発明者	須賀 和宏 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(72)発明者	俣野 剛史 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(74)代理人	弁理士 細井 勇

(54)【発明の名称】 転写シート

(57)【要約】

【目的】耐摩耗性、耐擦傷性、耐溶剤性等の表面物性のみならず、耐候性にも優れた表面保護層を被転写体に転写形成することができる転写シートを提供する。

【構成】基体シート2上に少なくとも硬質塗膜層3、及び接着剤層4を順次積層して上記各層を転写層6として被転写体に転写せしめて基体シート2を剥離した際に硬質塗膜層3が表面側に現れ、被転写体に転写された当該硬質塗膜層3がその表面保護層となるように構成し、且つ硬質塗膜層3を架橋性樹脂により形成するとともに、硬質塗膜層3、及び接着剤層4の両層に紫外線吸収剤を添加する。



1:転写シート 2:基体シート 3:硬質塗膜層 4:接着剤層

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】離型性を有する基体シート上に少なくとも硬質塗膜層、及び接着剤層を順次積層してなる転写シートであって、架橋性樹脂により硬質塗膜層を形成するとともに、硬質塗膜層、及び接着剤層の両層に紫外線吸収剤を添加せしめたことを特徴とする転写シート。

【請求項2】硬質塗膜層に添加する紫外線吸収剤として当該硬質塗膜層を形成する樹脂と化学結合する官能基を分子中に有する反応性紫外線吸収剤を用い、接着剤層に添加する紫外線吸収剤として当該接着剤層を形成する樹脂と化学結合する官能基をもたない非反応性紫外線吸収剤を用いた請求項1記載の転写シート。

【請求項3】硬質塗膜層中に該硬質塗膜層を形成する樹脂よりも高硬度の球状粒子を分散してなる請求項1、又は2記載の転写シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐摩耗性、耐擦傷性、耐溶剤性等の表面物性のみならず、耐候性にも優れた表面保護層を被転写体に転写形成することができる転写シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、種々の製品に装飾を施したり、その表面を保護する等の目的のために、装飾層や表面保護層等を当該製品に転写形成するための転写シートが知られており、かかる目的に用いられる転写シートにおいて、被転写体に転写されて表面保護層となる層に耐摩耗性、耐擦傷性、耐溶剤性等を付与すべく、紫外線や電子線等の電離放射線を照射することによって3次元架橋構造の硬化膜が形成される電離放射線硬化性樹脂を用いて当該層を形成することが提案されている（特公昭61-3272号公報、実公昭64-1114号公報、実公昭64-1115号公報等）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、電離放射線硬化性樹脂により形成された表面保護層は上記の如き物性を発揮するものの、耐候性については不十分なものであり、特に屋外での用途に供される製品に転写形成された保護層は、時間が経つにつれて変色、亀裂、劣化等が進み、樹脂の有する物性が低下するとともに、被転写体たる製品の美観を損ねる要因にもなっていた。

【0004】一方、保護層に紫外線吸収剤を添加して保護層自体、更には、被転写体の耐候性を向上させることも提案されているが（特開昭56-53086号公報等）、十分な耐候性を得ることができる量の紫外線吸収剤を前述の電離放射線硬化性樹脂に添加すると、該吸収剤によって架橋反応が阻害されて樹脂の架橋密度が低下してしまい、保護層に所望の物性を付与することができなくなるといった不都合が生じ、耐摩耗性等と耐候性とを同時に向上させるのは困難であった。

2

【0005】更に、紫外線吸収剤が添加されている保護層が日光に曝されたりすると、日光曝露等による経時の加熱により保護層中の紫外線吸収剤が保護層の表面にブリード（滲出）して表面が白化するのみならず、保護層の表面近傍の紫外線吸収剤が雨露等により流出すると当然保護層中に含まれる紫外線吸収剤の量が減少するため、紫外線吸収剤を添加したわりには耐候性が向上しないというように、予想に反する結果となっていた。

【0006】本発明は上記の如き問題を解消するためになされたものであり、耐摩耗性、耐擦傷性、耐溶剤性等の表面物性のみならず、耐候性にも優れた表面保護層を被転写体に転写形成することができる転写シートを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明転写シートは、離型性を有する基体シート上に少なくとも硬質塗膜層、及び接着剤層を順次積層してなる転写シートであって、架橋性樹脂により硬質塗膜層を形成するとともに、硬質塗膜層、及び接着剤層の両層に紫外線吸収剤を添加せしめたことを特徴とする。

【0008】本発明では、硬質塗膜層に添加する紫外線吸収剤として当該硬質塗膜層を形成する樹脂と化学結合する官能基を分子中に有する反応性紫外線吸収剤を用い、接着剤層に添加する紫外線吸収剤として当該接着剤層を形成する樹脂と化学結合する官能基をもたない非反応性紫外線吸収剤を用いるのが好ましい。

【0009】更に、本発明にあっては、硬質塗膜層中に該硬質塗膜層を形成する樹脂よりも高硬度の球状粒子を分散せしめるのが好ましい。

【0010】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づき詳細に説明する。尚、図1は本発明転写シート1の一例を示す断面図である。

【0011】本発明転写シート1は、少なくとも硬質塗膜層3、及び接着剤層4を基体シート2上に順次積層してなる転写シートであって、上記各層を転写層6として被転写体に転写せしめて基体シート2を剥離した際に硬質塗膜層3が表面側に現れ、被転写体に転写された当該硬質塗膜層3がその表面保護層となるように構成されている。

【0012】上記構成を基本構成とする本発明転写シート1において、基体シート2上に積層される硬質塗膜層3と接着剤層4との間には、図示するように装飾性を付与する目的で絵柄印刷層やベタ印刷層等の装飾層5を必要に応じて設けることもできる。

【0013】これらの層は、公知のバインダーに顔料等を分散したインキを用いてグラビア印刷、オフセットグラビア印刷、シルクスクリーン印刷、オフセット印刷、静電印刷、ジェットプリント印刷等の公知の印刷手段、転写手段、部分蒸着、グロスマット印刷等により形成す

ることができる。絵柄印刷層やベタ印刷層の印刷パターンとしては、格子、水玉等の模様や抽象柄、石目、木目等の天然物の柄、文字、記号等から所望に応じ適宜選択すれば良い。

【0014】基体シート2としては硬質塗膜層3に対して離型性を有するものが用いられ、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート-イソフタレート共重合体等のポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン樹脂、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ4フッ化エチレン、エチレン-4フッ化エチレン共重合体等のポリフッ化エチレン系樹脂、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、ビニロン等のビニル重合体、三酢酸セルロース、セロファン等のセルロース系樹脂、ポリメタアクリル酸メチル、ポリメタアクリル酸エチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリイミド等の合成樹脂に、必要に応じてメラミン系樹脂、シリコン、フッ素樹脂、パラフィン等の離型剤を添加したものをシート状に成形したもの、又は上質紙、薄葉紙、グラシン紙、硫酸紙等の紙類等に、上記離型剤をアクリル系樹脂、繊維素系樹脂、ビニル系樹脂等の公知のビヒクルに添加した塗料の塗膜を形成したり、メラミン系樹脂、シリコン、フッ素系樹脂、パラフィン等の離型性の樹脂をエクストルージョンコート等で塗膜したもの等を例示することができる。

【0015】基体シート2の厚さは用途に応じて適宜選択され、通常は4~100 μ m程度のものを用いるが、好ましい厚さは12~75 μ mである。基体シート2の厚みが12 μ mに満たない場合は転写シート1の製造時、又は転写時に破断やシワの発生等の不都合が生じ易い。また、基体シート2の厚さが75 μ mを越える場合はコスト的に不利であるのみならず、転写時の熱が伝わり難いという不都合が生じ易く、特に、射出成形同時転写法により転写を行う場合には、シートが伸びず転写に支障をきたす虞もある。

【0016】また、本発明転写シート1にあっては、硬質塗膜層3が架橋性樹脂により形成されているとともに、硬質塗膜層3、及び接着剤層4の両層には紫外線吸収剤が添加されている。

【0017】硬質塗膜層3を形成する架橋性樹脂としては、屋外での用途にも十分に供し得る耐摩耗性、耐擦傷性、耐水性、耐薬品性、耐高熱性、耐酸性等の物性を有するものであれば特に限定されず、熱硬化型樹脂、常温硬化型樹脂、二液反応硬化型樹脂等、架橋性樹脂として用いられている従来公知の樹脂を利用することができる

が、添加される紫外線吸収剤によって硬化反応が阻害されず、且つ硬化速度が速く数秒以下の短時間で高架橋密度を得ることができるため作業性も良好であり、しかも、可撓性、柔軟性、硬度等の樹脂の物性の調節も容易であるという点から電子線硬化性樹脂を用いるのが好ましい。尚、本発明において好ましく用いられる電子線硬化性樹脂の詳細については後述する。

【0018】硬質塗膜層3は1~200 μ mの膜厚で基体シート2上に形成するのが好ましく、グラビアコート、グラビアリバースコート、グラビアオフセットコート、スピンナーコート、ロールコート、リバースロールコート、キスコート、ホイラーコート、ディップコート、シルクスクリーンコートによるベタコート、ワイヤーバーコート、フローコート、コンマコート、かけ流しコート、刷毛塗り、スプレーコート等により架橋性樹脂をバインダーとする塗工組成物を用いて塗工形成することができる。

【0019】硬質塗膜層3を塗工形成するにあたってその膜厚が1 μ mに満たない場合は、十分な効果を得るのに必要な量の紫外線吸収剤が硬質塗膜層3に添加されるようにすると、紫外線吸収剤の添加量が架橋性樹脂の使用量に対して多くなってしまい、硬質塗膜層3が耐摩耗性等に劣り所望の物性が得られない。また、特にラジカル重合型の塗料を用いた場合に、空気中の酸素の浸透による硬化阻害によって塗膜の硬度が不十分になるという不都合が生じる。また、硬質塗膜層3の膜厚が200 μ mを越えてしまうと、バリの発生や、可撓性の低下等の不都合が生じてしまう。硬質塗膜層3のより好ましい膜厚は2~30 μ mであり、このような膜厚であればグラビアコーター、ロールコーター等の汎用機で容易に、且つ生産性良好に硬質塗膜層3を塗工形成することができる。

【0020】接着剤層4は、アクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、熱可塑性ポリウレタン系樹脂等の熱可塑性樹脂、又はブロックイソシアネートを硬化剤とした2液硬化型ポリウレタン等の熱硬化性樹脂を用いて、硬質塗膜層3と同様の塗工手段により3~20 μ mの厚みに塗工形成される。

【0021】硬質塗膜層3、及び接着剤層4の両層に添加せしめる紫外線吸収剤としては、従来公知の紫外線吸収剤である、ベンゾトリアゾール系、サリチレート系、ベンゾフェノン系、シアノアクリレート系、置換アクリロニトリル系、ニッケルキレート系等の有機物系紫外線吸収剤、或いは酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム等の粒径0.2 μ m以下の微粒子からなる無機物系紫外線吸収剤が挙げられるが、紫外線吸収性能、添加後の硬質塗膜層3の表面物性、価格等を考慮すると、ベンゾトリアゾール系のものが好ましい。また、紫外線吸収剤の劣化を防止するために、硬質塗膜層3、及び接着剤層4には、ヒンダートアミン系光安定剤(HALS)、フェノ

5

ール系熱安定剤、酸化防止剤等を当該紫外線吸収剤の他に添加しておくのが好ましい。

【0022】尚、硬質塗膜層3と接着剤層4との間に装飾層5を設ける場合、当該装飾層5にも紫外線吸収剤や、ヒンダートアミン系光安定剤(HALS)、フェノール系熱安定剤、酸化防止剤等を添加することもでき、本発明転写シート1にはこのような態様のものも含まれる。

【0023】本発明では、硬質塗膜層3を架橋性樹脂により形成するとともに、硬質塗膜層3、及び接着剤層4の両層に紫外線吸収剤を添加した点が特に重要である。ここで、被転写体表面に到達する紫外線減衰は、添加される紫外線吸収剤の種類が同一であれば転写層に含まれる単位面積当たりの厚み方向の紫外線吸収剤の総量 δ に比例し、単位体積当たりの紫外線吸収剤の添加濃度を d 、転写層のうち紫外線吸収剤を含む層の膜厚の合計を t とすれば、紫外線吸収剤の総量 δ は下記の数1で表すことができる。

【0024】

【数1】 $\delta = d \cdot t \cdots \cdots [1]$

【0025】転写層での紫外線の吸収総量を高くし、被転写体、及び転写層の紫外線による劣化を減らす(耐候性を高める)ためには、紫外線吸収剤の総量 δ が大きいくほど好ましいが、上記[1]式からわかるように、膜厚 t が小さい場合に紫外線吸収剤の総量 δ を大きくしようとすると紫外線吸収剤の濃度 d が大きくなり過ぎ、前記のような塗膜の問題を生じ、また、塗膜の硬化阻害等の問題を生じない程度の濃度 d にすると、今度は総量 δ が小さくなり紫外線の吸収能力が不十分となる。一方、膜厚 t が大きければ、塗膜に前記の如き問題を生じない程度の低い紫外線吸収剤の濃度 d でも充分な紫外線吸収剤の総量 δ を得ることができるが、単に、硬質塗膜層3の厚みだけを増やすした場合には、転写シートが硬くなり、また、可撓性もなくなってしまい、転写時や装飾層5の印刷形成時等に亀裂が入り易く、箔切れも悪くなる。更に、硬質塗膜層3の硬化収縮による転写シートのカール、歪みが生じてしまうという問題も生じ現実的でない。

【0026】しかし、紫外線吸収剤を添加する層を硬質塗膜層3のみから、接着剤層4にまで、更には装飾層5にまで拡大することにより、各層の厚みを増やすことなく、紫外線吸収剤を含有する層の総膜厚 t を増すことができる。そして、紫外線吸収剤の添加濃度 d の増大を招くことなく、紫外線吸収剤の総量 δ を充分大きくすることが可能となる。例えば、硬質塗膜層3の厚みと接着剤層4の厚みが同一だとすると、両層に紫外線吸収剤を添加すると、硬質塗膜層3のみに紫外線吸収剤を添加した場合に比べ、前記[1]式の膜厚 t が2倍になる。従って、各層の紫外線吸収剤の添加濃度 d を70%に下げても、紫外線吸収剤の総量 δ 、即ち紫外線吸収能力は14

6

0%となり増加する。

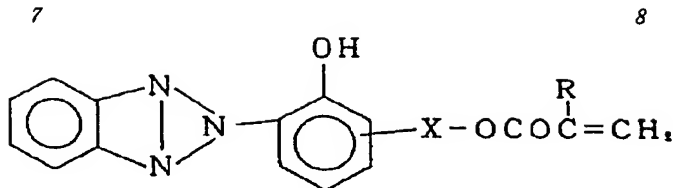
【0027】よって、硬質塗膜層3、及び接着剤層4の両層に(更には、必要に応じて装飾層5にも)紫外線吸収剤を添加することにより、硬質塗膜層3だけに必要量の紫外線吸収剤を添加した場合に比して、より少ない添加濃度で同じ紫外線吸収性能を出すことができ、硬質塗膜層3を形成する架橋性樹脂の架橋密度の低下を抑えて硬質塗膜層3の耐摩耗性、耐擦傷性、耐水性、耐薬品性、耐高熱性、耐酸性等の表面物性を維持しつつ、転写層6として被転写体に転写された硬質塗膜層3、及び接着剤層4が日光(紫外線)に曝されても、これらの層に変色、亀裂、劣化等の不都合が生じることがなく、耐候性に優れたものとすることができる。その上、充分な架橋密度で硬化した3次元架橋構造の硬質塗膜層3は、紫外線吸収剤がその表面にブリードするのを極力抑えることもできる。

【0028】硬質塗膜層3、又は接着剤層4への紫外線吸収剤の添加量は、要求される耐候性、これらの層を形成する樹脂の種類や添加する紫外線吸収剤の紫外線吸収性能、及び各層の厚みに応じて適宜選択されるが、前記[1]式に従って紫外線吸収剤を添加した全ての層に添加されている紫外線吸収剤の単位面積あたりの全膜厚方向の総量 δ が充分な耐候性を得るに足るものであれば良く、例えば、アクリレート系樹脂を用い、紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾール系を用い、サンシャインウエザオメータ2000時間照射に耐える耐候性が要求される場合であって、層の厚みが5 μ m程度のときは、硬化後の架橋性樹脂100重量部に対して5~20重量部となるように各層を形成する塗工組成物を調整するのが好ましく、また、上記の場合と同じ場合であって、層の厚みが50 μ m程度のときの添加量は、硬化後の架橋性樹脂100重量部に対して0.5~2重量部であるのが好ましい。紫外線吸収剤の添加量が上記範囲よりも少ない場合は充分な耐候性が得られない。逆に、上記範囲よりも多い場合は、硬質塗膜層3の表面物性が劣ってしまったり、紫外線吸収剤が接着性を阻害したりする等の不都合が生じ、また、日光曝露による経時の加熱により紫外線吸収剤のブリードを抑えるのが困難になる。

【0029】更に、本発明では、硬質塗膜層3に添加する紫外線吸収剤として、当該硬質塗膜層3を形成する樹脂と化学結合する官能基を分子中に有する反応性紫外線吸収剤を用いるのが好ましく、このような反応性紫外線吸収剤としては、前述の如き有機系紫外線吸収剤に、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基等のラジカル重合性二重結合、又はエポキシ基等のカチオン重合性不飽和基等を導入(分子中に結合)したものが用いられ、例えば、下記の構造式(化1、化2)で示されるようなものが好適に利用される。

【0030】

【化1】

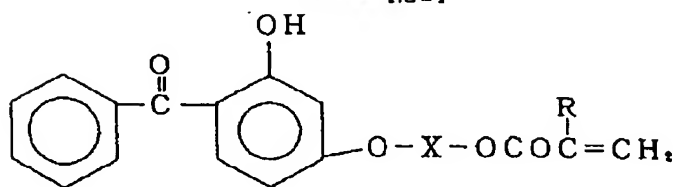


但し、Rは、H 又は、CH₃、

Xは、-CH₂CH₂- 又は、-CH₂ $\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$ CH₂-

【0031】

* * 【化2】



但し、Rは、H 又は、CH₃、

Xは、-CH₂CH₂- 又は、-CH₂ $\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$ CH₂-

【0032】硬質塗膜層3に上記の如き反応性紫外線吸収剤を添加し、紫外線吸収剤と硬質塗膜層3を形成する架橋性樹脂と反応、結合させることによって、紫外線吸収剤の添加による架橋性樹脂の架橋密度の低下を防止することができるとともに、紫外線吸収剤のブリードや流出、及びそれによる耐候性の低下をより効果的に防ぐことができ、より一層の耐摩耗性、耐擦傷性等の表面物性と耐候性との両立が可能となる。

【0033】一方、接着剤層4に添加する紫外線吸収剤としては、接着剤層4を形成する樹脂と化学結合する官能基を有しない非反応性紫外線吸収剤、即ち、前述の如き従来公知の有機系紫外線吸収剤をそのまま用いるのが好ましく、接着剤層4に添加する紫外線吸収剤を非反応性のものとするにより、接着剤層4を形成する樹脂と紫外線吸収剤とが反応してしまうことによる接着剤層4の接着力の低下を防止できる。

【0034】また、本発明では、硬質塗膜層3の物性、特に耐摩耗性をより一層向上させるために、当該硬質塗膜層3を形成する架橋性樹脂よりも硬度の高い球状粒子7を硬質塗膜層3中に分散せしめるのが好ましい。

【0035】球状粒子7は、真球状、あるいは球を偏平にした楕円球状ならびに該真球や楕円球状に近い形状等のように、表面が滑らかな曲面で囲まれていればよい。球状粒子7は、特に粒子表面に突起や角のない、いわゆるカッティングエッジのない球状が好ましい。

【0036】球状粒子7は同じ材質の不定形の粒子と比較して、表面樹脂層それ自身の耐摩耗性を大きく向上さ

せると共に、塗工装置を摩耗させず、塗膜の硬化後もこれと接する他の物を摩耗させず、更に塗膜の透明度も高くなるという特徴があり、カッティングエッジがない場合特にその効果が大きい。

【0037】ここで、硬質塗膜中にこのような球状粒子7を分散させることによる作用を説明する。尚、図2は球状粒子7を硬質塗膜中に分散させることによる作用を説明するための説明図であり、同図(a)は球状粒子7を分散せしめた硬質塗膜層3の表面(被転写体に転写せしめた際に現れる面)に応力が加わった場合の表面付近を拡大した状態を表し、また同図(b)は不定形乃至多角形状粒子9を用いた硬質塗膜層3の表面に応力が加わった場合の表面付近を拡大した状態を表している。

【0038】同図(a)に示すように硬質塗膜層3の表面に他の接触物8により応力が加わった場合、球状粒子7が滑らかな表面を有するため、該粒子の表面を接触物8がすべり易くなるだけでなく、応力が該粒子に伝達され難く、また伝達された応力も分散される。従って、架橋性樹脂から球状粒子7が脱落したりする虞れない。これに対し、同図(b)に示すように不定形粒子9を使用した場合には、該粒子の表面の突起状に形成された部分に接触物8が引っ掛かり応力が加わり易くなって、不定形粒子9が架橋性樹脂から脱落し易い。そのため硬質塗膜層3の表面は滑りがよく耐摩耗性が著しく向上する。また、表面の球状粒子7は不定形粒子9と比較してぞうきんがけ等の際に、引っ掛かる虞れがなく他の接触物8の表面を傷つけたり、摩耗させたりすることがな

10

【0044】球状粒子7はその粒子表面を処理することができる。例えば、ステアリン酸等の脂肪酸で処理する

【0049】また、硬質塗膜層3を形成するのに用いる架橋性樹脂は、その架橋密度が高くなるほど耐摩耗性、

耐擦傷性等は向上するが、可撓性、柔軟性は低下するため、架橋性樹脂の架橋密度は、転写シート1の用途等によって要求される硬質塗膜層3の表面物性に応じて、基材の種類等と合わせて適宜、選定するのが好ましい。架*

平均架橋間分子量=全体の分子量/架橋点の数・・・・・・〔2〕

但し、全体の分子量は、 Σ (各成分の配合モル数×各成分の分子量)であり、架橋点の数は、 Σ [(各成分の官能基数-1)×2]×各成分のモル数]である。

【0051】架橋性樹脂の平均架橋間分子量を変化させた場合の耐摩耗性と可撓性の関係をみた実験例を下記の表1に示した。

【0052】表1は、架橋性樹脂としてウレタンアクリレートオリゴマーと2種類のアクリレートモノマーを用い、その成分の混合比を変えて平均架橋間分子量を各々調節し、球状粒子7として平均粒径30 μ mの球状の α -アルミナを、架橋性樹脂100重量部に対し11重量部添加した組成物を塗布量25g/m²として支持体シート上に塗工したものを硬化させ、これを合成樹脂板に感熱接着剤を用いて転写した場合の耐摩耗性と可撓性を比較したものである。

【0053】耐摩耗性試験はJIS K6902に準じて行い樹脂層の厚みが半分になるまでの回数を示した。また可撓性は、図3に示すように転写シート状態で曲率半径r1mmのカドで180°屈曲させた後の状態を※

*橋密度は例えば下記の数2に示す平均架橋間分子量で表すことができる。

【0050】

【数2】

※観察して、何の痕跡も残らないものを◎、痕跡が少し残るものを○、軽微な亀裂が一部に認められるものを△、亀裂が大きく入り転写層が剥離してしまったものを×で示した。尚、実験No. 6は、球状粒子7を用いずに平均粒径30 μ mの不定形のカドを有する従来型の α -アルミナを実験No. 1～5と同じ量を添加したものである。上記の樹脂系では平均架橋間分子量は100～1000の範囲で用いることができるが、より好ましくは200～700である。また、柔軟性を有する基材を用いた場合には平均架橋間分子量が300～700のものをを用いるのが更に好ましく、上記範囲であれば柔軟性及び耐摩耗性ともに良好な化粧材が得られる。平均架橋間分子量が200未満であると可撓性が不充分であり、凹凸形状の被転写体への転写で転写層に亀裂が入り好ましくない。また、平均架橋間分子量が700を越えると耐摩耗性が不定形粒子を用いた場合との差がなくなってしまうため好ましくない。

【0054】

【表1】

実験No.	1	2	3	4	5	6
平均架橋間分子量	700	520	330	250	150	520
耐摩耗試験結果	500	800	1500	2500	3000	200
可撓性	◎	○	○	△	×	○

【0055】上記表1の実験結果は、架橋性樹脂の種類が同じ場合、平均架橋間分子量が小さい程（即ち、架橋密度が大きい）、架橋性樹脂が球状粒子7をしっかりと保持し、耐摩耗性が更に向上することを示すものである。従って、可撓性を損なわない範囲で架橋性樹脂の平均架橋間分子量を小さく調節することで、更に耐摩耗性を向上させることができる。

【0056】本発明において架橋性樹脂として好ましく用いられる電子線硬化性樹脂は、分子中に、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基等のラジカル重合性不飽和基、エポキシ基等のカチオン重合性官能基、或いはチオール基を2以上有する単量体、プレポリマー、又はポリマーを主成分とするものである。これらの単量体、プレポリマー、又はポリマーは、単独で、又は複数混合して用いることができる。尚、本明細書中、例えば、(メタ)アクリロイル基と記した場合は、アクリロイル基、又はメタアクリロイル基を意味するもの

とする。

【0057】ラジカル重合性不飽和基を有するプレポリマーの例としては、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、メラミン(メタ)アクリレート、トリアジン(メタ)アクリレート等を挙げることができ、通常、分子量が100～10000、より好ましくは100～5000のものが用いられる。本発明ではアクリレート、メタアクリレートの何れであっても使用することができるが、電子線での架橋硬化速度が速く、高速度、短時間で能率良く硬化させることができるという点ではアクリレートの方が有利である。また、ラジカル重合性不飽和基を有するポリマーとしては、上記プレポリマーの重合度を10000程度以上としたものが用いられる。

【0058】ラジカル重合性不飽和基を有する単量体のうち、(メタ)アクリレート化合物の単官能単量体とし

13

では、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシブチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2エチルヘキシル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジベンジルアミノエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロキシフルフリル(メタ)アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレート等が例示される。

【0059】ラジカル重合性不飽和基を有する多官能単量体としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキシルジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイドトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、グリセリンポリエチレンオキサイドトリ(メタ)アクリレート、トリス(メタ)アクリロイルオキシエチルフォスフェート等を例示することができる。

【0060】カチオン重合性官能基を有するプレポリマーとしては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂、脂肪族型エポキシ樹脂等のエポキシ系樹脂、脂肪族系ビニルエーテル、芳香族系ビニルエーテル、ウレタン系ビニルエーテル、エステル系ビニルエーテル等のビニルエーテル系樹脂、環状エーテル系化合物、スピロ化合物等のプレポリマーを例示することができる。また、カチオン重合性官能基を有する単量体の例としては、上記プレポリマーの単量体が利用できる。

【0061】チオール基を有する単量体の例としては、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、ペンタ

14

エリスリトールテトラチオグリコレート等を例示することができる。

【0062】これらの化合物の中でも、転写後の表面物性、伸び、及び可撓性の点ではラジカル重合型ウレタン(メタ)アクリレートが好ましい。また、空気中の酸素による硬化阻害を起こし難い点ではカチオン重合型エポキシが好ましい。

【0063】通常、以上の化合物を必要に応じて1種、又は2種以上を混合して用いるが、電子線硬化性樹脂に通常の塗工適性を付与するために、前記プレポリマー又はポリマーと、前記単量体との重量比が、前記プレポリマー又はポリマー/前記単量体=5/95~95/5とすることが好ましい。

【0064】単量体の選定にさいしては、硬化物の可撓性が要求される場合は塗工適性上支障のない範囲で単量体の量を少なめにしたり、1官能、又は2官能アクリレート単量体を用い、比較的低架橋密度の構造とする。また、硬化物の耐摩耗性、耐熱性、耐溶剤性等が要求される場合には、塗工適性上支障のない範囲で単量体の量を多めにしたり、3官能以上のアクリレート単量体を用いることで高架橋密度の構造とすることができる。尚、1、2官能単量体と3官能以上の単量体を混合し塗工適性と硬化物の物性とを調整することもできる。

【0065】1官能性アクリレート単量体としては、2-ヒドロキシアクリレート、2-ヘキシルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート等が挙げられる。また、2官能アクリレートとしてはエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート等が、3官能以上のアクリレートとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

【0066】更に、電子線硬化性樹脂には、硬化物(硬質塗膜層3)の可撓性、表面硬度等の物性を調整するための電子線非硬化性樹脂を添加することができる。電子線非硬化性樹脂としてはアクリル系、ウレタン系、繊維素系、ポリエステル系、ブチラール系、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル等の熱可塑性樹脂が用いられるが、特に、硬化塗膜の可撓性(転写シート1製造時、又は転写時の変形、湾曲による亀裂防止)と、耐擦傷性、耐摩耗性との両立、及び塗膜を溶剤乾燥させた際、未硬化状態でも指触乾燥し、その上に裝飾層5、接着剤層4を重ねて形成できる点から、非架橋型熱可塑性アクリル樹脂を電子線非硬化性樹脂として用いるのが好ましい。

【0067】非架橋型熱可塑性アクリル樹脂としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、

15

(メタ)アクリル酸-n-アミル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸-2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸-2-クロロプロピル等の(メタ)アクリル酸ハロゲン化アルキル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル等のOH基を有する(メタ)アクリル酸エステル、 α -クロロ(メタ)アクリル酸メチル、 α -クロロ(メタ)アクリル酸エチル等のハロゲン化(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸-1-クロロ-2-ヒドロキシエチル等のOH基を有する α -アルキル(メタ)アクリル酸エステル、又は(メタ)アクリル酸グリシル等の(メタ)アクリル系単体の1種、又は2種以上からなる単独重合体、又は共重合体であり、且つ平均分子量50000~600000、ガラス転移温度が50~130℃、好ましくは80~110℃であるものが使用できる。

【0068】平均分子量50000に満たない場合には、硬質塗膜層3の硬化後の耐擦傷性が極度に低下する。平均分子量600000を越える場合には、転写時の硬質塗膜層3の伸びが減少し、そのため転写時の変形により硬質塗膜層3に亀裂が発生する。ガラス転移温度が50℃に満たない場合には、硬質塗膜層3の硬化後の耐擦傷性が極度に低下し、また、溶剤乾燥後、未硬化状態での非粘着性(指触乾燥性)が不充分となる。ガラス転移温度が130℃を越える場合には、転写時の硬質塗膜層3の伸びが減少する。

【0069】電子線非硬化性樹脂として電子線硬化性樹脂に添加する上記の如きアクリル樹脂は、アクリル樹脂100重量部に対して前述したようなプレポリマーからなる電子線硬化性樹脂が30~90重量部となるように添加される。当該電子線硬化性樹脂が30重量部以下であれば、硬質塗膜層3の電子線による架橋密度が極端に粗になり、硬質塗膜層3自体の強度が不十分で耐擦傷性が低下する。当該電子線硬化性樹脂が90重量部以上であれば、溶剤乾燥後、未硬化状態での塗膜の非粘着性が不充分となり、また、硬質塗膜層3の電子線による架橋密度が密となりすぎるため、保護層自体の伸び率が減少し、転写時に変形、破損、亀裂等が生じる。

【0070】平均分子量が50000~600000、硝子転移温度が50~130℃である非架橋型熱可塑性アクリル樹脂と、1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するプレポリマーが相溶した電子線硬化性樹脂により硬質塗膜層3を形成する場合、上記アクリル樹脂は、基体シート2上に塗布し希釈溶剤を乾燥揮発させた状態において、上記プレポリマーと相溶して未硬化の硬質塗膜層3を形成すると、この相溶状態では、アクリル樹脂分子単体対プレポリマー分子単体で絡み合っ

16

集団とが絡み合っている部分、アクリル樹脂分子集団中にプレポリマー分子単体が進入している部分、及びプレポリマー分子集団中にアクリル樹脂分子単体が進入している部分と混成されて成り立っていると推測される。

【0071】そのため、アクリル樹脂分子乃至は分子集団とプレポリマー分子どうしは、互いに近接して絡み合い分子間力で固定されているために流動性が抑えられ、非粘着固体になっているが、相互に化学結合はないので、この段階における未硬化の硬質塗膜層3は、常温において適度の弾性限度と充分な塑性変形性(即ち、可撓性)、柔軟性を有する固体膜として挙動する。

【0072】そして、未硬化の硬質塗膜層3に応力が加わった場合、各分子間に分子間力を超過しない範囲の力が加わっているうちは、弾性変形によって硬質塗膜層3は容易に撓み、変形し、応力が消失すれば再び元の形状に復元する。また、各分子間に分子間力を超過する力が加わった場合は、分子、或いは分子集団どうしに滑りが生じ、塑性変形を生じると考えられる。よって、硬質塗膜層3は未硬化状態において、外部応力により充分な可撓性を有する。

【0073】更に、硬質塗膜層3が高温に加熱されると、分子の熱運動エネルギーにより、各分子は分子間力のポテンシャルエネルギーの束縛から次第に開放されて、分子どうしの弾性復元力が低下してくるため、より一層塑性変形性の方が強まり、更に高温になり、完全に分子の熱運動エネルギーが分子間力のポテンシャルエネルギーに打ち勝つと流動性を生じ、硬質塗膜層3は熱可塑性を有する。この可撓性、塑性変形性、及び熱可塑性のため、未硬化状態の硬質塗膜層3は充分な成型性を有するものであり、このような電子線硬化型樹脂は塗布後、未硬化状態でも、溶剤を揮発、乾燥させれば、非粘着性の固体となる。

【0074】また、硬質塗膜層3の硬化タイミングとしては、該硬質塗膜層3が未硬化状態でも溶剤乾燥後は指触乾燥(非粘着、非流動)になる場合は、転写前、転写と同時に、或いは転写後のいずれでも可能であり、非架橋型熱可塑性アクリル樹脂を添加した電子線硬化性樹脂は、電子線で硬化した後もなお当該アクリル樹脂を添加しない場合に比べて、より大きな可撓性、弾性、及び可塑性を有している。その上、当該アクリル樹脂を添加しない場合に比べて、同等程度の耐摩耗性、耐擦傷性、耐薬品性、耐熱性等を有する。

【0075】これは、架橋硬化後の硬質塗膜層が、非架橋型熱可塑性アクリル樹脂分子とプレポリマー分子の3次元架橋構造とが相互に入り込み、絡み合った構造部分(所謂インターポリマーネットワーク)と、プレポリマー分子の3次元架橋構造のみからなる部分と、及び非架橋型熱可塑性アクリル樹脂分子集団のみからなる部分との混成体から構成され、プレポリマー分子の3次元架橋構造体のもつ力学的強度と、アクリル樹脂分子集団のも

つ変形性、滑り性、衝撃吸収性との協同効果により摩耗時の外部応力に対抗し、且つその一部を吸収、緩和することにより充分な耐摩耗性を生じるものと考えられる。そして、成形時の外部応力に対しては、アクリル樹脂分子集団、アクリル樹脂分子とプレポリマー分子の3次元架橋構造とが相互に入り込み、絡み合った構造部分が変形追従することにより、より大きな成形性を発現することができると思われる。

【0076】よって、非架橋型熱可塑性アクリル樹脂を添加した電子線硬化性樹脂で形成された硬質塗膜層3は、基体シート2上で塗工組成物を硬化させ、しかる後に転写する態様で用いた場合であっても、液状のモノマー及びプレポリマーのみを電子線硬化させる場合に比べ、硬質塗膜層3の可撓性は高く（熱可塑性は失われているが）、凹凸形状を有する被転写体に転写した際に、より亀裂、損傷の発生がすくなく、また、凹凸形状への追従性も良好であるとともに、硬質塗膜層3の耐擦傷性、耐熱性、耐薬品性がより良好であって、本来矛盾しがちな硬質塗膜層3の耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性と、凹凸形状成型性とを両立させることができる。

【0077】尚、電子線硬化性樹脂を硬化せしめる電子線としては、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、或いは直線型、ダイナミトン型、高周波型等の各種電子線加速器を用いて照射される100～1000keVのエネルギーを持つ電子が用いられる。尚、電子線の照射線量は0.5～30Mradが好ましい。

【0078】本発明転写シート1は、種々の用途に適*

〔塗工組成物〕

・ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	25重量部
・ポリメチルメタアクリレート	50重量部
・シリカ粉末	25重量部
・ポリエチレンワックス	3重量部
・ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤	5重量部
（チバ・ガイギー製：チヌビン900）	
・ヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤	2重量部
（三共化成製：サノールLS292）	
・ベンゾフェノン系熱安定剤	1重量部
（チバ・ガイギー製：イルガノックス1010）	
・メチルエチルケトン／トルエン	300重量部

【0083】次に、硬質塗膜上にアクリル樹脂をバインダーとしたグラビアインキにて木目柄をグラビア印刷し、更にその上に重ねてアクリル樹脂系接着剤（固形分30重量%）300重量部に対してベンゾトリアゾール（チバ・ガイギー製：チヌビン900）5重量部を添加したものをロールコートにて3g/m²塗布し、膜厚1μmの接着剤層4を形成して転写シート1を得た。

【0084】〔実施例2〕以下の塗工組成物を用いて硬

〔塗工組成物〕

・ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	25重量部
-----------------------	-------

*し、例えば建築物、車輛、船舶、家具、楽器、又はキャビネット類等の装飾材料、包装材料等の装飾材として有用なものであり、特に屋外の用途に供する場合に好適である。

【0079】本発明転写シート1を用いた転写法としては、以下の如き各種転写法を例示することができる。

（a）特公平2-42080号公報、特公平4-19924号公報等に開示されるような射出成形同時転写法。

（b）特開平4-288214号公報、特開平5-57786号公報に開示されるような真空成形同時転写法。

（c）特公昭59-51900号公報、特公昭61-5895号公報、特公平3-2666号公報等に開示されるように、ラッピング同時転写法。

（d）特公昭56-7866号公報等に開示されているVカット加工同時転写法。

（e）被転写体表面に転写シート1の転写層6側を重ね、加熱ローラーで加圧して転写層6を被転写体に接着する、所謂ホットスタンプ法。

【0080】以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明を更に詳細に説明する。

【0081】〔実施例1〕厚さ38μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートシート上に、アクリル-メラミン樹脂を0.6g/m²塗工した後に140℃の温度で20秒間加熱して離型層を形成し基体シート2とした。基体シート2上に以下の塗工組成物をロールコートにて20g/m²塗布し、電子線照射により硬化して膜厚5μmの硬質塗膜層3を塗工形成した。

【0082】

質塗膜層3を塗工形成するとともに、アクリル樹脂系接着剤（固形分30重量%）300重量部に対して2-（2-ヒドロキシ-3，3-ジ（1，1-ジメチルベンジル）フェニル）-2-ベンゾトリアゾール（非反応性紫外線吸収剤）10重量部を添加したものにより接着剤層4を形成した以外は実施例1と同様にして転写シート1を得た。

【0085】

<p>19</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ポリメチルメタアクリレート ・シリカ粉末 ・ポリエチレンワックス ・2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルメタアクリレート (反応性紫外線吸収剤) ・ベンゾフェノン系熱安定剤 (チバ・ガイギー製: イルガノックス1010) ・メチルエチルケトン/トルエン 	<p>20</p> <ul style="list-style-type: none"> 50重量部 25重量部 3重量部 10重量部 1重量部 300重量部
<p>【0086】〔実施例3〕実施例1の塗工組成物に更に平均粒径0.6μmの球状α-アルミナ5重量部を加えた以外は実施例1と同様にして転写シート1を得た。</p> <p>【0087】〔比較例1〕実施例1と同様の基体シート2上に、ベンゾトリアゾール(チバ・ガイギー製: チヌビン900)10重量部を添加したアクリル樹脂系剥離インキ(昭和インク製: ハクリ46-7)により硬質塗膜層3を塗工形成し、更にその上に重ねて紫外線吸収剤を添加しないアクリル樹脂系接着剤(固形分30重量%)により接着剤層4を塗工形成して転写シート1を得た。</p> <p>【0088】〔比較例2〕実施例1と同様の基体シート2上に、ベンゾトリアゾール(チバ・ガイギー製: チヌビン900)を添加しない以外は実施例1の塗工組成物*</p>	<p>*と同じ組成の塗工組成物を用いて硬質塗膜層3を塗工形成し、更にその上に重ねてアクリル樹脂系接着剤(固形分30重量%)300重量部に対してベンゾトリアゾール(チバ・ガイギー製: チヌビン900)10重量部を添加したものをロールコートにて3g/m²塗布し、膜厚4μmの接着剤層4を形成して転写シート1を得た。</p> <p>【0089】〔比較例3〕実施例1と同様の基体シート2上に、以下の塗工組成物をロールコートにて5g/m²塗布し、紫外線照射により硬化して膜厚5μmの硬質塗膜層3を塗工形成し、更にその上に重ねて紫外線吸収剤を添加しないアクリル樹脂系接着剤(固形分30重量%)により接着剤層4を塗工形成して転写シート1を得た。</p> <p>【0090】</p>
<p>〔塗工組成物〕</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート ・ポリメチルメタアクリレート ・シリカ粉末 ・ポリエチレンワックス ・光反応開始剤(ベンゾフェノン系) ・ベンゾフェノン系熱安定剤 (チバ・ガイギー製: イルガノックス1010) ・メチルエチルケトン/トルエン 	<ul style="list-style-type: none"> 25重量部 50重量部 25重量部 3重量部 3重量部 1重量部 300重量部
<p>【0091】実施例1～3、比較例1～3で得られた転写シート1を用いて、ポリカーボネート樹脂(三菱化成製: ノバレックス)による射出成形同時転写を行い、13×13cm、厚み2mmの成型品とし、しかる後基体シート2を剥離して試験体を得た。得られた試験体に以下の試験1～5を試み、その結果を表2に示す。尚、転写を行わずにポリカーボネート樹脂を射出成形しただけの成型品を比較例4とし、これを試験体とした結果も表2に併せて示した。</p> <p>【0092】〔試験1〕成型品に紫外線照射試験器(岩崎電気製: アイスーパーUV-SUV-F11)にて300MJ/m²照射後、色差測定器(村上色彩製)により色差測定($\Delta E^* a b$)を行い耐候性を評価した(耐候性試験)。但し、$\Delta E^* a b$はCIE1976年規定のL[*]a[*]b[*]表色系による。</p>	<p>【0093】〔試験2〕耐候性試験終了後の紫外線吸収剤のブリードによる表面の白化を観察した。</p> <p>【0094】〔試験3〕JIS K5400 6.14により鉛筆硬度を測定した。</p> <p>【0095】〔試験4〕メチルエチルケトンに浸したガーゼで成型品の表面を軽く押さえて20往復した後、その表面を観察した(耐溶剤性試験)。</p> <p>【0096】〔試験5〕スチールウールで成型品の表面を500gの荷重で押さえて10往復した後、その表面を観察した(耐擦傷性試験)。</p> <p>【0097】尚、試験3～5は耐候性試験前のものについて行った。</p> <p>【0098】</p> <p>【表2】</p>

	試験1	試験2	試験3	試験4	試験5
実施例1	0.2	僅かに白化	3H	変化なし	僅かに傷あり
実施例2	0.1	変化なし	4H	変化なし	僅かに傷あり
実施例3	0.2	僅かに白化	4H	変化なし	傷なし
比較例1	0.3	著しく白化	H	溶解* ₁	僅かに傷あり
比較例2	0.3	僅かに白化	3H	一部溶解* ₁	僅かに傷あり
比較例3	3.8	——	3H	変化なし	亀裂、剥脱* ₂
比較例4	3.5	——	2B	溶解	著しい傷発生

*₁ : 装飾層5が消失した

*₂ : 転写層6に亀裂が入り、剥脱した

【0099】

【発明の効果】以上説明したように本発明転写シートは、硬質塗膜層、及び接着剤層の両層に紫外線吸収剤を添加することにより、硬質塗膜層だけに紫外線吸収剤を添加した場合に比して当該硬質塗膜層を形成する架橋性樹脂の架橋密度の低下を抑えて硬質塗膜層の耐摩耗性、耐擦傷性、耐水性、耐薬品性、耐高熱性、耐酸性等の表面物性を維持しつつ、転写層として被転写体に転写された硬質塗膜層、及び接着剤層が日光（紫外線）に曝されても、これらの層に変色、亀裂、劣化等の不都合が生じることがなく、耐候性に優れたものとすることができる。その上、充分な架橋密度で硬化した3次元架橋構造の硬質塗膜層は、紫外線吸収剤がその表面にブリードするのを極力抑えることもできる。

【0100】また、硬質塗膜層に反応性紫外線吸収剤を添加し、紫外線吸収剤と硬質塗膜層を形成する架橋性樹脂と反応、結合させることによって、紫外線吸収剤の添加による架橋性樹脂の架橋密度の低下を防止することができるとともに、紫外線吸収剤のブリードや流出、及びそれによる耐候性の低下をより効果的に防ぐことができ、より一層の耐摩耗性、耐擦傷性等の表面物性と耐候性との両立が可能となり、接着剤層に添加する紫外線吸

20 収剤として非反応性紫外線吸収剤を用いることにより、接着剤層を形成する樹脂と紫外線吸収剤とが反応してしまうことによる接着剤層の接着力の低下を防止できる。

【0101】更に、硬質塗膜層を形成する架橋性樹脂よりも硬度の高い球状粒子を硬質塗膜層中に分散せしめることにより、硬質塗膜層の物性、特に耐摩耗性をより一層向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明転写シートの一例を示す断面図である。

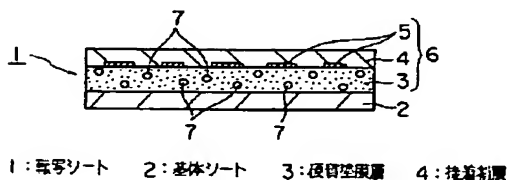
30 【図2】球状粒子を硬質塗膜中に分散させることによる作用を説明するための説明図である。

【図3】架橋性樹脂の平均架橋間分子量を変化させた場合の耐摩耗性と可撓性の関係をみた実験例において、可撓性についての評価のために行った試験を説明する説明図である。

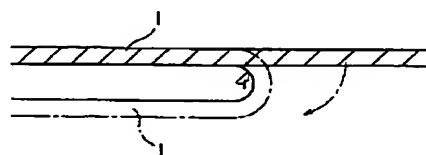
【符号の説明】

- 1 転写シート
- 2 基体シート
- 3 硬質塗膜層
- 4 接着剤層
- 40 7 球状粒子

【図1】



【図3】



【図2】

